

Christian Kuehn

06.05.02 19:23

An: Ina Volpp-Teuscher/12856/HKG/Heraeus/De@Heraeus  
 Kopie: Petra Rollnik/42122/Holding/Heraeus/De@Heraeus  
 Thema: Antwort: Japanische Patentanmeldung

Guten Abend Frau Volpp-Teuscher,

In der Tat beziehen sich die Nr. auf Patent/Anmeldung. Es gibt keine Äquivalente, wir werden daher die japanische Patentschrift JP 52013234 B4 bestellen.

Vorab ein Abstract dazu:

TITLE: Resins for dental impressions - poly(methyl methacrylate)  
 irradiated with gamma-rays and mixed with methyl  
 methacrylate.

DERWENT CLASS: A14 A96 D21

PATENT ASSIGNEE(S): (HIRA-I) T HIRASAWA

COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
JP 49090388	A	19740829	(197516)*				<-
JP 52013234	B	19770413	(197718)				

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1973-966 19721229

INT. PATENT CLASSIF.: A61K005-06; C08F002-02; C08F120-14; C09J003-14

BASIC ABSTRACT:

JP 49090388 A UPAB: 19930831

The elasticity of reaction products of Me methacrylate and poly(methyl methacrylate) is decreased if the polymer is pretreated with gamma-rays. This decreased elasticity is desirable when the product is utilized for dental impressions. In an example, powdery 100-300 mesh poly(methyl methacrylate) 2 parts was irradiated with gamma-rays at 10 degrees Rad and mixed with liq. methyl methacrylate to obtain a paste compsn.

Beste Grüsse

Christian Kühn

Ina Volpp-Teuscher

Ina Volpp-Teuscher

03.05.2002 13:28

An: Christian Kuehn/65779/Holding/Heraeus/De@Heraeus  
 Kopie: Martin Grunwald/10831/HKG/Heraeus/De@Heraeus  
 Thema: Japanische Patentanmeldung

Sehr geehrter Herr Kühn,

im Juni 2001 hatte Herr Jaworski für Herrn Dr. Grunwald eine Patentrecherche zum Thema "Gammastrahlensterilisierung" durchgeführt und dabei folgende Patentschriften zutage gefördert: JP 49090388 A2 und JP 52013234 B4, für beide ist Anmelder und Erfinder Tadashi Hirasawa (die gleiche Schrift, einmal als Anmeldung, einmal als Patent?). Könnten Sie bitte recherchieren, ob es nichtjapanische Äquivalente in einer uns verständlicheren Sprache gibt und diese für uns beschaffen? Falls nicht, möchten wir Sie bitten, trotz des Sprachproblems das japanische Patent für uns zu besorgen, da in der Patentschrift eine Strahlendosis angegeben ist, die vermutlich auch in der japanischen Patentschrift lesbar ist.

特 許 公 報

昭52-13234

⑤ Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	⑤日本分類	庁内整理番号	④公告	昭和52年(1977) 4 月13 日
C 08 F 120/14		26(3) B 162.21	7455-45		
C 08 F 2/02		26(3) A 103	7342-45		
C 08 F 2/44		26(3) A 11	7342-45		発明の数 1
A 61 K 5/06		94 C 212.2	6559-39		
C 09 J 3/14		24(5) C 2	7102-48		(全 2 頁)
		136 G 2	7253-45		
		24(5) B 515	6970-48		

1

2

⑤歯科用合成樹脂材料の製造方法

⑪特 願 昭 4 8 - 9 6 6

⑫出 願 昭 4 7 ( 1 9 7 2 ) 1 2 月 2 9 日

公 開 昭 4 9 - 9 0 3 8 8

⑬昭 4 9 ( 1 9 7 4 ) 8 月 2 9 日

⑭発 明 者 出願人に同じ

⑮出 願 人 平沢忠

横浜市鶴見区東寺尾5の20の2

同 村山義彦

東村山市萩山町2の8の8

⑯代 理 人 弁理士 榊澤義治 外2名

⑦特許請求の範囲

1 粉末状ポリメチルメタクリレート又はその共重合物に電離放射線を照射した後、この粉末状ポリメチルメタクリレート又はその共重合物とメチルメタクリレートを混ぜて重合させる歯科用合成樹脂材料の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、義歯床用レジン、義歯床修理用レジン、充填用レジン、歯冠用レジン、歯科用接着剤等に用いられる歯科用合成樹脂材料の製造方法に関するものである。

従来、義歯床用レジン、充填用レジン、歯冠用レジン等に用いられる歯科用合成樹脂材料は、粉末状ポリメチルメタクリレートとメチルメタクリレートを混合させて、これが硬化に至る過程の途中の餅状物を石膏型中に充填して硬化させるものであるが、餅状物が餅状の弾力性を有するため、石膏型の微細な間隙に一旦押し込まれたものが引戻されて充填操作が困難となるばかりでなく、精度の高い義歯または修復物を作製することが出来ない欠点があつた。

本発明はこのような餅状物の弾力性を減少さ

せ、賦型性を増大させるために、ポリメチルメタクリレートポリマー又はその共重合物に、電離放射線を照射し、分子鎖の一部を切断した後メチルメタクリレート(モノマー)と混合させることにより、弾性の少い餅状物を得て充填操作が容易で精密な加工が可能なものを得ようとするものである。

また、義歯床用レジンには流し込みタイプのももあるが、この場合はポリマーとモノマーを混合したスラリー状物を成型型(例えば寒天型)に注入して常温で重合硬化させるものである。このスラリー状物はポリメチルメタクリレート(ポリマー)がメチルメタクリレート(モノマー)で膨潤溶解した粘性液状物である。したがってポリマーの分子量が高いとモノマーに溶解しにくく、かつ、溶解して得られたスラリー状物の粘度が高くなり、成型型に流し込んだ際に細部まで注入しにくいなどの欠点があつた。

本発明はこのようなスラリー状物の粘度を減少させ、賦型性を増大させるために、使用するポリマー(ポリメチルメタクリレートまたその共重合物)をあらかじめ電離放射線で照射して、その分子鎖の一部を切断させ分子量を低下させておき、これにモノマーを混合することにより粘度の低いスラリー状物を得て、流し込み操作が容易でかつ精密な注型加工が可能なものを得ようとするものである。

次に本発明の実施例を説明する。

実施例 1

加圧重合用レジン

これは義歯床用レジン、義歯床修理用レジンに用いられるものである。放射線源として<sup>60</sup>Coのγ線を10<sup>6</sup>Rad照射した100メツシ〜300メツシの粉末状ポリメチルメタクリレート2重量部に液状メチルメタクリレート(モノマー)1重

3

量部を混合すると、徐々に餅状になるか、それは弾性が少く油粘土様の賦型性を有するものとなる。このときこの弾性の少い餅状物を、予め義歯を配列した義歯床用石膏型中に充填し圧入する。このとき餅状物は弾力性が少いため微細な凹所に迄確実に填入される。この状態で樹脂を70℃で約1時間さらに100℃で約1時間加熱し硬化させた後石膏型を除去する。

#### 実施例 2

流し込みレジン（加圧しない）

$^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線  $10^7$  Rad を照射したポリメチルメタクリレートの200メツシ〜400メツシの粉末に約1%の過酸化ベンゾイルを加えてよく混合する。（以上をA剤とする）

メチルメタクリレート（液）に約1%のジメチルパラトルイジンを溶解する。（以上をB剤とする。）

A剤1重量部にB剤0.8重量部を混合するとスラリー状物が得られる。これを1分以内に寒天と石膏から作った義歯床の型内に流し込み常温で重合硬化させる。

#### 実施例 3

充填接着用レジン

歯の窩洞や小さい凹所に充填するために照射量を多くし、流動性を高めたものである。

$^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線  $10^8$  Rad を照射したポリメチルメタクリレートに約1%の過酸化ベンゾイルを加えて混合する。（以上をA剤とする。）

メチルメタクリレートに約1%のジメチルパラトルイジンを溶解する（以上をB剤とする。）A剤1重量部とB剤1重量部を混合すると柔らかい粘土状物が得られるからこれを2分〜4分以内に歯の窩洞等に填入する。

#### 実施例 4

接着用レジン

ブラケット、インレー等を歯に接着する場合の接着剤として用いられ、被接着物のぬれを良くするために流動性が更に高められる。

$^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線  $10^7 \sim 10^8$  Rad を照射した200メツ

4

シよりも細かい粉末状ポリメチルメタクリレートに約1%の過酸化ベンゾイルを加えて混合しA剤とする。

メチルメタクリレートに約1%のジメチルパラトルイジンを溶解してB剤とする。

A剤1重量部、B剤1重量部を混合し、これをインレー及び窩洞に塗布し、2〜4分で作業は終了する。

本発明に用いられる電離放射線源としては、前述の $^{60}\text{Co}$ の他に $^{137}\text{Cs}$ も用いられ、又 $\gamma$ 線の他に $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、X線等も用いられる。

照射量は $10^6 \sim 10^8$  Radである。照射量の大小によつて流動性が異ってくるから、使用の対象に応じて適宜選択する。

ポリマーとしては前述のポリメチルメタクリレートの他にメチルメタクリレートとそれ以外のアルキル（ $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ ）メタクリレート又はアルキル（ $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ ）アクリレートとの共重合物が用いられる。

触媒としては、

加熱重合用：過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチルニトリル

常温重合用：過酸化ベンゾイルとジメチルパラトルイジンの併用、トリアルキルボロン、トリアルキルアルミニウム、ジアルキル亜鉛、パラトルエンスルフィン酸

等が用いられる。

本発明は上述のようにして、粉末状ポリメチルメタクリレートに放射線を照射することにより、この分子鎖が切断され、分子量が低くなり、したがつて、配合されるメチルメタクリレートとなじみ易くなり、膨潤物の賦型性が増大し、このため型への充填作業の操作性が良くなり、かつ微細な形状のものの精度を出すことが出来るものである。又粉末状ポリメチルメタクリレートに対する放射線の照射作業は、放射線取扱いが可能な所で行えば簡単に処理され、特に複雑な処理を要することも無いものである。